

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 6 月 24 日 (24.06.2004)

PCT

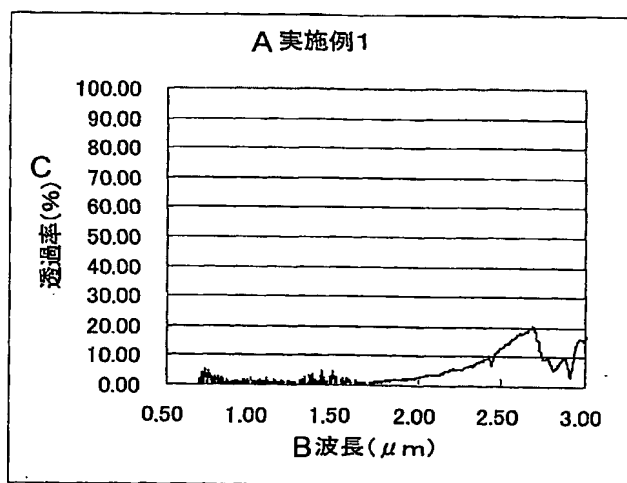
(10) 国際公開番号
WO 2004/052786 A1

- (51) 国際特許分類: C01G 23/04, A61K 7/02 (74) 代理人: 赤岡 迪夫, 外(AKAOKA, Michio et al.); 〒541-0047 大阪府 大阪市中央区淡路町 2 丁目 1 番 13 号 弘栄ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014956
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 21 日 (21.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-356234 2002 年 12 月 9 日 (09.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): テイカ株式会社 (TAYCA CORPORATION) [JP/JP]; 〒551-0022 大阪府 大阪市大正区船町 1 丁目 3 番 4 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 朝倉 貴志 (ASAKURA, Takashi) [JP/JP]; 〒702-8006 岡山県 岡山市 藤崎 1 4 6-1 3 Okayama (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: TITANIUM OXIDE PARTICLES HAVING USEFUL PROPERTIES AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 有益な性質を有する酸化チタン粒子およびその製造方法



A...EXAMPLE 1
B...WAVE LENGTH (μ m)
C...TRANSMITTANCE (%)

(57) Abstract: Titanium oxide particles which have a primary particle diameter of 0.5 to 2.0 μ m and a reflectance for visible lights of less than 95 %, and comprise 0.05 to 0.4 weight % of aluminum oxide, 0.1 to 0.8 wt % of zinc oxide, and the residual amount of titanium oxide; and a method for producing the titanium oxide particles which comprises incorporating small proportions of an aluminum compound, a zinc compound and a potassium compound to hydrated titanium oxide and roasting the resulting mixture. The titanium particles can shield infrared rays selectively, and exhibit high slidability.

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 選択的に赤外線を遮蔽し、高いすべり性を有する酸化チタン粒子が開示される。この酸化チタン粒子は $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の一次粒子径と、95%未満の可視光線反射率を有し、0.05~0.4重量%の酸化アルミニウムと、0.1~0.8重量%の酸化亜鉛と、残余の酸化チタンよりなる。この酸化チタン粒子は、含水酸化チタンへ、少割合のアルミニウム化合物、亜鉛化合物およびカリウム化合物を混合し、混合物を焙焼することによって製造される。

明 細 書

有益な性質を有する酸化チタン粒子およびその製造方法

【本発明の分野】

本発明は、選択的に赤外線を遮蔽する性質及び高いすべり性のような有益な性質を有する酸化チタン粒子に関する。本発明はまた、この有益な性質を有する二酸化チタン粒子の製造方法にも関する。

【背景技術】

赤外線とは、可視光線の長波長端の $0.76 \sim 0.83 \mu\text{m}$ を下限とし、上限は mm 領域までの波長範囲の電磁波である。地球表面に到達する太陽光線中には $3 \mu\text{m}$ 以下の波長領域の光線が含まれており、紫外線、可視光線、赤外線の比率を順に示すとおよそ 2 %、48 %、50 % となる。これらの中で赤外線はもっとも熱エネルギーに変換されやすい。

従来、酸化チタンは一次粒子径を $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ に調整することで、白色顔料として塗料・インキ・成形用樹脂コンパウンド・化粧料に配合されており、屈折率が高く可視光線反射率が高いため、優れた隠蔽性能を発揮している。

一次粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ よりも小さい微粒子酸化チタンは、可視光線反射率が低く透明であり、尚且つ紫外線を吸収する性質を持つため、紫外線遮蔽剤として化粧料など種々の用途に利用されている。

このように酸化チタンは $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の一次粒子径で白色顔料として幅広い用途で使用されているが、可視光線の反射率が高

い、即ち太陽光線中の可視光線を遮蔽する能力が高いため、遮熱性を有することも知られている。遮熱性とは物体表面で太陽光線を散乱させ、物体内部の温度上昇を防ぐ能力のことである。しかし、より遮熱性を高めるためには、熱エネルギーに変換されやすい赤外線を遮蔽する能力を高める必要があるが、赤外線遮蔽に特化した酸化チタンは知られていない。

粒子径 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の顔料級酸化チタンおよび粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子酸化チタンとは異なる粒子径および異なる光学的性質を有する酸化チタンを化粧品に配合することが提案された。特開昭 60-188307 は、平均粒子径が $0.4 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の酸化チタンをメーキャップ化粧品に配合することにより顔料級酸化チタンに比較して自然な仕上がりが得られ、かつ配合した化粧料ののびが改善されるとしている。特開平 9-221411 は平均粒子径が $0.10 \mu\text{m}$ より大きいが $0.14 \mu\text{m}$ より小さい酸化チタンを開示し、この範囲の粒子径の酸化チタンは紫外線遮蔽および適度な隠蔽力を有し、化粧品に配合した時青白さのない自然な仕上がりが得られるとしている。

特開平 11-158036 及び特開 2000-327518 は、一次粒子径が $0.001 \sim 0.15 \mu\text{m}$ で二次粒子径が $0.6 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の強凝集性酸化チタンをシリコンエラストマーのような球状プラスチック粉末と共に化粧品に配合することを教える。この強凝集性酸化チタンは一次粒子の持つ紫外線吸収能をかなりの程度保持しつつ、二次粒子を $0.6 \sim 2.0 \mu\text{m}$ としたため可視光に対し透明感を持ち、かつ青味感を持たないとしている。

白色顔料として用いられる酸化チタンは、隠蔽性等の性能を効果

的に発揮させるため、可視光線（波長 $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ）を効率よく散乱するように、一次粒子径を $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ に調整されている。そのため、太陽光線中に含まれる波長 $3 \mu\text{m}$ 以下の赤外線を遮蔽する能力は小さい。

熱エネルギーに変換されやすい波長 $3 \mu\text{m}$ 以下の赤外線を遮蔽する能力が高ければ、遮熱性を向上させることができる。遮熱性の利用方法としては、例えば塗料にこの機能性を付加させると、建築物・船舶・自動車・家電製品・飲料缶・道路等に対する塗装によって内部の温度上昇を防ぐことができる。また、化粧品などに上記機能を有する粉体を配合すると、皮膚温度の上昇を抑える効果も期待される。

波長 $3 \mu\text{m}$ 以下の赤外線を遮蔽するためには、酸化チタンの場合、一次粒子径として $1.5 \mu\text{m}$ が必要と考えられている。しかし、波長 $3 \mu\text{m}$ 以下である赤外線領域は、 $0.8 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ と波長領域の幅が $2.2 \mu\text{m}$ あり、可視光線の波長領域の幅が $0.4 \mu\text{m}$ であることを考えると粒子径として幅広く分布を持つ必要がある。

リキッドファンデーション、パウダーなどの化粧品における使用感は、それに配合される粉体自体の感触（すべり性）に影響を受ける。化粧品組成物中に顔料用酸化チタンや微粒子酸化チタンが色味調整や紫外線遮蔽目的で配合されているが、これらの感触は満足の行く品質には到達していない。そのため、感触向上剤が併用して配合されている。

従来、一般的な硫酸法による顔料用酸化チタンの生産設備を用いて、その粒子径を大きくするためには、顔料用酸化チタンで行う場合よりも高温で含水酸化チタン（水和酸化チタン）を焙焼する方法

が考えられる。しかし、この方法では粒子同士の溶融が激しくなっていて、結果として得られる酸化チタン粉体は、媒体中で分散させにくくなる、という問題を有し、しかも、焙焼による短軸の粒子成長が不十分となり、結果として酸化チタン粒子の形状が棒状となるため、散乱効率が低下するという問題も生じる。

硫酸チタニルの加水分解により得られる水和酸化チタンの沈澱に硫酸亜鉛及び硫酸カリウムを混合し、混合物を750～1000℃の温度で焙焼することにより、顔料級の酸化チタンを製造する方法が提案されている。特公昭50-36440参照。生成する酸化チタンは高割合の針状結晶を含んでいることが特色である。しかしながらこの方法では光学的性質および一次粒子径が顔料級酸化チタンと異なる酸化チタンは得られない。

【本発明の概要】

従って本発明の目的は、一次粒子径0.2～0.4μmの顔料級酸化チタンおよび一次粒子径0.1μm以下の微粒子酸化チタンとは異なる光学的性質を有し、選択的な赤外線遮蔽能および化粧料に配合したときすべり性の改善を含む、有益な性質を有する酸化チタン粒子およびその製造方法を提供することである。

この目的を達成するため、本発明は一次粒子径0.5～2.0μmを有し、可視光線の反射率が95%未満である酸化チタン粒子を提供する。

本発明の酸化チタン粒子は、含水酸化チタンに、含水酸化チタンのTiO₂含量を基準にして、Al₂O₃として計算して0.1～0.5重量%のアルミニウム化合物と、ZnOとして計算して0.2～1.0重量%の亜鉛化合物と、K₂CO₃として計算して0.

1～0.5重量%のカリウム化合物を混合し、得られた混合物を900～1100℃の温度で焙焼することによって製造することができる。この方法によって製造された酸化チタン粒子は、0.05～0.4重量%の Al_2O_3 と、0.05～0.5重量%の ZnO を含有し、その大部分（ Al_2O_3 の0.05～0.3重量%および ZnO の0.05～0.5重量%）は結晶中に取り込まれている。

本発明の酸化チタン粒子は塗料・インキ・成形用樹脂コンパウンド・化粧料中に配合することで、太陽光線中に含まれ、熱エネルギーに変換されやすい、波長3 μm 以下の赤外線を遮蔽し、遮熱性を向上することができる。

また、顔料用酸化チタンと比べ可視光線反射率が低いため、有色顔料と混合使用した際に白っぽくなりにくく、赤外線吸収の少ない有色顔料と混合使用すれば、有色塗料の遮熱性も向上することができる。

化粧料に配合した場合、従来配合されている微粒子酸化チタンや顔料用酸化チタンと比べ、皮膚に化粧料を塗布した際に、肌触り特にすべり性を向上することができる。さらに、顔料用酸化チタンと比べ可視光線反射率が低いため、顔料用酸化チタン特有の青白さを抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

図1は、実施例1の酸化チタンを含む塗膜の赤外線透過率曲線のグラフである。

図2は、実施例2の酸化チタンを含む塗膜の赤外線透過率曲線のグラフである。

図 3 は、市販の顔料級酸化チタンを含む塗膜の赤外線透過率曲線のグラフである。

図 4 は、酸化チタンに代えてチタン酸亜鉛を含む塗膜の赤外線透過率曲線のグラフである。

図 5 は、実施例 1 の酸化チタンの可視光反射率曲線のグラフである。

図 6 は、実施例 2 の酸化チタンの可視光反射率曲線のグラフである。

図 7 は、市販の顔料級酸化チタンの可視光反射率曲線のグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

本発明の一次粒子径が $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である酸化チタンは、含水酸化チタンを原料とし、そこに酸化チタン分に対して酸化アルミニウム換算で $0.1 \sim 0.5$ 重量%のアルミニウム化合物と炭酸カリウム換算で $0.1 \sim 0.5$ 重量%のカリウム化合物、及び、酸化亜鉛換算で $0.2 \sim 1.0$ 重量%の亜鉛化合物を添加し、乾燥、焙焼することによって製造することができる。

本発明において原料として使用される含水酸化チタンは、イルメナイトやルチル等のチタン含有鉱石を硫酸や塩酸で処理して不純物を除去した後に、水を加えたり酸化したりすることによって形成させることができる。また、チタンアルコキシドの加水分解によっても形成させることができる。本発明では、酸化チタンの工業的製法として知られている硫酸法において中間生成物として取り出されるメタチタン酸が好ましい。

含水酸化チタンに添加するアルミニウム化合物の種類については

、最終的に得られる酸化チタンの、本発明が目的としている特性に悪影響をもたらさない化合物であれば、何ら制約はないが、酸化物や含水酸化物以外では、水溶性の化合物であることが好ましい。具体的には、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムなどが好ましい。

アルミニウム化合物の添加量については酸化チタン分に対し酸化アルミニウム換算で0.1～0.5重量%が好ましい。

含水酸化チタンに添加するカリウム化合物の種類についても、アルミニウム化合物の場合と同様何ら制約はないが、具体的には水酸化カリウム、塩化カリウムなどが好ましい。

カリウム化合物の添加量については酸化チタン分に対し炭酸カリウム換算で0.2～0.5重量%が好ましい。カリウム化合物の不存在的下及び痕跡量の存在下では、粒子同士の溶融が激しくなって、一次粒子径まで分散することが困難になるため、赤外線遮蔽性が低下する。逆に過剰に添加すると、焙焼によって得られる酸化チタン粒子の形状が棒状となってしまう、赤外線遮蔽性が低下する。また、最適な粒子径でのルチル化率が低下する。

含水酸化チタンに添加する亜鉛化合物の種類についても、上記の他の金属成分と同様、何ら制約はないが、具体的には酸化亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛などが好ましい。

亜鉛化合物の添加量については、酸化チタン分に対し酸化亜鉛換算で0.2～1.0重量%が好ましい。亜鉛化合物の不存在的下及び痕跡量の存在下では、焙焼後の酸化チタン粒子の形状が棒状となるため、赤外線遮蔽性が低下する。また、粒子成長に高い焙焼温度が必要となり、結果として粒子同士の溶融が激しくなって、一次粒子

径まで分散することが困難になるため、赤外線遮蔽性が低下する。なお、亜鉛化合物は容易に酸化チタンと反応しチタン酸亜鉛を生成する。チタン酸亜鉛は酸化チタンと比べ屈折率が低い。そのため、亜鉛量が増えていくと、赤外線遮蔽性は低下していくので、過剰の添加量は好ましくない。

上記金属成分の含水酸化チタンへの添加方法としては、乾式による物理混合、スラリー中への湿式混合などがあるが、添加金属成分が酸化チタン粒子の各々に十分分散できるように、湿式分散を行った方が好ましい。特に工業的製造における中間生成物として得られる、不純物除去を行った後の含水酸化チタンケーキを、必要に応じ水などの媒体中に分散し、そこへ上記添加成分を含有する化合物を加えて、十分に攪拌すればよい。

上述した、アルミニウム、カリウム、亜鉛の金属成分を、含水酸化チタンに混合した後、乾燥機にて乾燥する。この際、酸化チタン (TiO_2) 分が全重量の 50～65% となるように乾燥する。

上記含水酸化チタンの乾燥後、焙焼するにあたっては、顔料用酸化チタンを通常に焙焼する程度の温度範囲である、900℃～1100℃の焙焼温度で処理を行う。

この温度領域から低温側にシフトした時は一次粒子径が十分に成長せず、所望とする赤外線領域の遮蔽効果の低下を招くことになる。逆に高温側にシフトした場合は、粒子同士の過剰な焼結が起こってしまい、粉碎性が低下して結果的に赤外線領域の遮蔽効果の低下を招くことになる。

本発明の酸化チタンを塗料、成形用樹脂コンパウンドなどに配合する際、場合によっては分散安定性、電気的特性、耐候性等を付与

させる必要が生じるが、そのような場合には、適量の無機物、有機物の表面被覆処理を行っても良い。

上記表面処理に用いる無機物としては、一般に顔料級酸化チタンの表面被覆に用いられているアルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、亜鉛、チタン、スズ、アンチモン、セリウムの酸化物あるいは含水酸化物などが挙げられ、処理に使用する化合物としては、例えばアルミン酸ソーダ、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ケイ酸ソーダ、含水ケイ酸、硫酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸チタニル、塩化チタン、硫酸スズ、塩化スズ、塩化アンチモン、塩化セリウム、硫酸セリウムなどがある。

また、上記表面被覆処理に用いる有機物としては、例えばアミノシラン、アルキルシラン、ポリエーテルシリコーン、シリコーンオイルなどの有機ケイ素化合物や、例えばステアリン酸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸ソーダ、ラウリン酸、アルギン酸、アルギン酸ソーダ、トリエタノールアミン、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。

本発明では、これら表面処理において、処理する物質種の組み合わせや量についての制限はなく、使用する状況や必要となる特性に応じて、適宜適用すればよい。

このようにして得られる本発明の酸化チタンは、例えば塗料・インキ・成形用樹脂コンパウンド・化粧料に配合することでこれらの組成物に赤外線遮蔽能を付与することができる。

本発明の酸化チタンを塗料・インキの用途に用いる場合、酸化チタンの配合比率は樹脂の使用目的などに応じて任意に変えることができるが、樹脂 100 重量部あたり、1～500 重量部が望ましい

。酸化チタンとの配合に使用する樹脂は、アクリルメラミン、常乾アクリル、アクリルウレタン、ポリエステルメラミン、アルキドメラミン、ポリウレタン、ニトロセルロース、フッ素樹脂、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合樹脂などが挙げられる。なお、必要に応じて、マイカ、セリサイト、タルクなどの扁平状顔料や炭酸カルシウム、硫酸バリウム、バルーン状シリカ、酸化ジルコニウム、顔料用酸化チタン、紫外線遮蔽酸化チタン、酸化亜鉛などの無機顔料やアルミフレークなどの薄片状金属や太陽光線中に含まれる赤外線に対して透過率や反射率の高い有色無機顔料、有色有機顔料、色素なども併用して構わない。

上記樹脂組成物に酸化チタンを配合する際には、まず有機溶剤または水に溶解混合し、分散と塗装に適した粘度に調整する。有機溶剤としては、炭化水素系、アルコール系、エーテルアルコール及びエーテル系、エステル及びエステルアルコール系、ケトン系の中から任意に分散性、塗装性に適したものをを用いればよい。そして、ペイントコンディショナー、ディスパー、サンドグラインドミルなど使用目的に応じて分散・攪拌に適した装置を用いて本発明の酸化チタンを分散する。

作製した塗料は金属又はプラスチック製の被塗物に、バーコーター、刷毛、エアスプレー、静電塗装などにより塗装することができる。膜厚は目的により適宜変えることができる。なお、使用する樹脂によっては、110～180℃の温度で10～40分間程度乾燥焼付けする必要がある。

本発明の酸化チタンを成形用樹脂コンパウンド組成物に用いる場合、配合に使用する樹脂は、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ

エチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂が挙げられる。酸化チタンの配合比率は樹脂の使用目的などに応じて任意に変えることができるが、樹脂 100 重量部あたり、0.2～50 重量部が望ましい。

上記成形用樹脂コンパウンド組成物中には、滑剤、酸化防止剤、熱安定剤として脂肪酸金属塩を含有させるのが好ましい。脂肪酸金属塩としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ジルコニウム、パルミチン酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、その含有量としては、成形用樹脂コンパウンド組成物に対し、0.01～5 重量部が好ましい。

また、必要に応じさらにマイカ、セリサイト、タルクなどの扁平状顔料や炭酸カルシウム、硫酸バリウム、バルーン状シリカ、酸化ジルコニウム、顔料用酸化チタン、紫外線遮蔽酸化チタン、酸化亜鉛などの無機顔料やアルミフレークなどの薄片状金属や太陽光線中に含まれる赤外線に対して透過率や反射率の高い有色無機顔料、有色有機顔料、色素なども併用して構わない。

上記成形用樹脂コンパウンド組成物は必要に応じてタンブルミキサー、ヘンシェルミキサーなどを用いて予備混合し、パンバリーミキサー、混練ロール、エクストルーダー、射出成形機などを用いて熔融混練する。

本発明の酸化チタンは、一次粒子径が 0.5～2.0 μm と大きいため、赤外線遮蔽能だけでなく、感触（すべり性）が従来の酸化チタンと比較し高い。ここで高いすべり性とは、皮膚に対するすべりおよびころがり摩擦係数が低いことを意味する。そのため化粧品

へ配合した場合、特にプレスドパウダーファンデーション、パウダーファンデーション、リキッドファンデーションなどの化粧下地、またフェースカラー、口紅、頬紅などメイクアップ化粧料への応用に適している。酸化チタンの配合比率は化粧料の使用目的などに応じて任意に変えることができるが、化粧料組成物全体の1～50重量%が望ましい。

本発明の酸化チタンを化粧料用途に用いる場合は、化粧品に使用する成分としてはワセリン、ラノリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバロウ、キャンデラロウ、高級脂肪酸、高級アルコール等の固形・半固形油分、スクワラン、流動パラフィン、エステル油、ジグリセライド、トリグリセライド、シリコーンオイル等の流動性油分、水溶性及び油溶性ポリマー、界面活性剤、エタノール、防腐剤、酸化防止剤、増粘剤、PH調節剤、香料、紫外線吸収剤、保湿剤、血行促進剤、冷感剤、制汗剤、殺菌剤、皮膚賦活剤等が挙げられ、これらは本発明の目的、効果を損なわない範囲で配合可能である。

上記化粧料組成物は、通常化粧料に用いられる成分を必要に応じて適宜配合することができる。例えばタルク、カオリン、セリサイト、マイカ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ケイ酸カルシウム、無水ケイ酸等の無機体質顔料、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、グンジョウ、コンジョウ、カーボンブラック等の無機着色顔料、雲母チタン、酸化鉄雲母チタン、オキシ塩化ビスマス等のパール剤、タール系色素、天然色素等の有機着色顔料、ナイロンパウダー、シリコーン樹脂パウダー、シルクパウダー、ポリスチ

レン、ポリエチレンパウダー、結晶セルロース等の有機粉体、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化セリウム等の無機紫外線遮蔽剤が挙げられる。これらの粉体は、それぞれ複合化したものやフッ素化合物、シリコン系化合物、金属石けん、ロウ、油脂、炭化水素等の一種または二種以上を用いて表面処理を施したものであってもよい。その他、樹脂、油剤、有機溶剤、水、アルコールと同時に用いることが出来る。

上記化粧料に酸化チタンを配合する場合、油剤への分散性、あるいは化粧料の撥水性を向上させるため、既知の処理剤、処理方法にてあらかじめ表面処理を行うことができる。表面処理剤としてはメチルヒドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンなどいわゆるシリコン化合物や、ステアリン酸アルミニウムが適しており、処理方法としては、たとえばヘンシェルミキサーなどによる混合処理、有機溶媒中での湿式処理などがあげられる。吸収剤、界面活性剤、増粘剤等と同時に用いることが出来る。

【実施例】

以下実施例及び比較例に基づいて本発明を説明するが、本発明はかかる実施例に限定されたものではない。

【実施例 1】

一次粒子径 $1.0 \mu\text{m}$ の本発明の酸化チタンを以下に示す手順で製造した。

イルメナイト鉱石を熱濃硫酸で蒸解した後、不純物除去することによって得られた硫酸チタニル溶液を熱加水分解する。加水分解によって得られる含水酸化チタンケーキ中の電解質成分を除去する目的で、十分に水洗操作を行う。上記操作により得られる含水酸化チタンケー

キ中の TiO_2 分に対して Al_2O_3 換算で0.2重量%になるよう硫酸アルミニウム溶液を添加し、アジターにて15分間混合する。さらに K_2CO_3 換算で0.4重量%になるよう水酸化カリウム溶液を添加して15分間混合し、続いて ZnO 換算で0.4重量%になるよう亜鉛華を添加し、同じく15分間混合する。混合完了後、乾燥機にて110℃で7時間乾燥する。この乾燥物の TiO_2 分はおおよそ60%となる。この乾燥物を950℃で2時間焙焼する。この焙焼物をサンプルミルにて乾式粉碎し、その後、サンドグラインダーにて湿式粉碎し、分散スラリーを得る。この場合に得られる分散スラリーの TiO_2 分は全体量の約24~29%になる。この分散スラリー中の TiO_2 分に対し、 Al_2O_3 換算で2.0重量%になるようアルミン酸ソーダを添加し、硫酸にて中和処理を行いろ過、水洗後、乾燥機にて110℃で12時間乾燥する。この乾燥物を流体エネルギーミルにて最終粉碎する。

得られた酸化チタンについて、透過型電子顕微鏡（日本電子社製 透過型電子顕微鏡 JEM-1230）を用いて写真に撮影し、自動画像処理解析装置（ニレコ社製 LUZEX AP）にて体積基準の水平方向等分径を測定したところ、その一次粒子径はおおよそ1.0 μm であった。

塗料の作製：マヨネーズ瓶中に市販の溶剤型アクリル系クリヤ塗料を固形分で100重量部、本発明の酸化チタンを100重量部計り取り密栓した後、ペイントコンディショナーにて1時間分散し塗料を得る。

塗膜の作製：上記の塗料をPETフィルム上に自動バーコーターを用いて膜厚5 μm となるよう塗布し、10分静置した後、140

℃ - 30 分焼付け塗膜を得る。

【実施例 2】

焙焼温度を 980℃ とする以外は実施例 1 と同様の手順にて酸化チタンを製造した。

得られた酸化チタンの一次粒子径を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、 $1.2\ \mu\text{m}$ であった。

実施例 1 と同様に塗料、塗膜を作製した。

【実施例 3】

焙焼温度を 1020℃ とする以外は実施例 1 と同様の手順にて酸化チタンを製造した。

得られた酸化チタンの一次粒子径を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、 $1.5\ \mu\text{m}$ であった。

実施例 1 と同様に塗料、塗膜を作製した。

【実施例 4】

実施例 1 で得た酸化チタンについて、塗料作成時の酸化チタンを 50 重量部に変更し、他は実施例 1 と同様に塗料、塗膜を作製した。

【比較例 1】

顔料用酸化チタンとして、市販品である JR-701 (テイカ社製) を用いて、実施例 1 と同様に塗料、塗膜を作製した。

なお、上記酸化チタンの一次粒子径を、実施例 1 と同様の方法で測定したところ、 $0.27\ \mu\text{m}$ であった。

【比較例 2】

酸化チタンの代わりにチタン酸亜鉛を用いて、実施例 1 と同様に塗料、塗膜を作製した。

チタン酸亜鉛は、以下の手順により製造した。

実施例 1 と同様の操作によって得られる含水酸化チタンに、含水酸化チタン中の TiO_2 分に対して ZnO 換算で 200 重量%となるように亜鉛華を添加し、アジターにて 15 分間混合する。混合完了後、乾燥機にて TiO_2 分が 50 ~ 65 % となるよう乾燥した後、1000℃で2時間焙焼する。

得られた焙焼物は、X線回折装置（フィリップス社製 X' Pert Pro）を使用してその結晶構造からチタン酸亜鉛であることを確認した。

焙焼物を得てからの処理手順は、実施例 1 と同様である。

最終的に得られたチタン酸亜鉛の一次粒子径を、実施例 1 と同様の方法で測定したところ、1.0 μm であった。

【比較例 3】

比較例 1 の酸化チタンについて、塗料作成時の酸化チタンを 50 重量部に変更し、他は実施例 1 と同様に塗料、塗膜を作製した。

【比較例 4】

比較例 1 の酸化チタンについて、塗料作成時の酸化チタンを 40 重量部に変更し、他は実施例 1 と同様に塗料、塗膜を作製した。

赤外線透過率測定：

顔料濃度 50 % の塗膜、すなわち、実施例 1、実施例 2、比較例 1、比較例 2 で作製した試料に対して、フーリエ変換赤外分光装置（ニコレー社製 PRTEGE 60）を用いて波長 0.7 から 3 μm の透過率曲線を作成した。

得られた結果を図 1 ~ 図 4 に示す。

さらに上記各実施例、比較例において、波長 1.4 ~ 3.0 μm

の波長範囲における透過率の積分値を求め、全光透過した場合の積分値との比率を赤外線透過率として、表 1 に示す。

数値の少ない方が赤外線透過率が低い、すなわち赤外線遮蔽能が優れている。

$$\text{赤外線透過率} = (\text{サンプルの積分値} / \text{ブランクの積分値}) \times 100 \\ (\%)$$

表 1

赤外線透過率 (%)

実施例 1	5
実施例 2	3
比較例 1	36
比較例 2	27
PET フィルムのみ	95

図 1 ～ 4 に示した透過率曲線を示すグラフ、及び上記表 1 から明らかなように、本発明の酸化チタンを用いた塗料組成物は、 $3 \mu\text{m}$ 以下、特に $1.4 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の波長範囲における透過率が、市販品の酸化チタンやチタン酸亜鉛を用いた場合と比較して顕著に低く、赤外線遮蔽能が優れている。

遮熱性試験：

密封した発泡スチロール製の箱の上面に $40 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の小窓を設け、そこに実施例、比較例で作製した塗膜をそれぞれ設置する。室温及び発泡スチロールの箱内部を 23°C に調整しておき、こ

の塗膜に赤外線ランプを 15 cm 直上から 20 分間照射し、塗膜直下 10 cm の温度をそれぞれ測定した。

得られた結果を表 2 に示す。

なお、表中における「温度差」とは、無塗装フィルムの内部温度から各実施例、比較例の内部温度を差し引いた温度を示している。

表 2

	酸化チタン添加量	内部温度	温度差
実施例 1	100 重量部	44℃	30℃
実施例 2	100 重量部	42℃	32℃
実施例 3	100 重量部	43℃	31℃
比較例 1	100 重量部	51℃	23℃
比較例 2	100 重量部	51℃	23℃
実施例 4	50 重量部	48℃	26℃
比較例 3	50 重量部	56℃	18℃
比較例 4	40 重量部	58℃	16℃
無塗装フィルム (PET)		74℃	—

表 2 から明らかなように、本発明の塗料組成物は赤外線による内部温度の上昇を大きく抑制している。すなわち、本発明の塗料組成物は、大きな遮熱性能を有する。

成形用樹脂コンパウンド組成物として用いた場合の遮熱性能：
上記と同様の測定を、成形用樹脂コンパウンド組成物に配合した場合についても測定した。

【実施例 5】

実施例 2 と同様の手順で製造した一次粒子径 $1.2 \mu\text{m}$ の酸化チタンについて、成形用樹脂コンパウンド組成物を作製した。ポリエチレン樹脂 100 重量部に対し、本発明の酸化チタン 0.5 重量部を混合し、加熱 2 本ロールで練合する。練合物をプレス機で膜圧 $100 \mu\text{m}$ に成形しシートを作製した。

【比較例 5】

比較例 1 で使用した市販品（テイカ社製 JR-701）について、実施例 5 の場合と同様の手順で成形用樹脂コンパウンド組成物を作製した。

上記実施例 5、比較例 5 について上述した遮熱性試験を行い、内部温度を測定し、温度差を求めた。結果を表 3 に示す。

表中における「温度差」は、ポリエチレンシート単独の内部温度から、実施例 5、比較例 5 の内部温度をそれぞれ差し引いた温度を示している。

表 3

	酸化チタン添加量	内部温度	温度差
実施例 5	0.5 重量部	48℃	7℃
比較例 5	0.5 重量部	51℃	4℃
ポリエチレンシート単独		55℃	—

表 3 から明らかなように、本発明の酸化チタンは赤外線による内部温度の上昇を大きく抑制している。すなわち、本発明の成形用樹

脂コンパウンド組成物は、遮熱性能を有する。

化粧品組成物として用いた場合の遮熱性：

上記と同様の測定を、化粧品組成物に配合した場合についても測定した。

【実施例 6】

実施例 2 と同様の手順で製造した酸化チタンについて、化粧品組成物を作製した。

粉体成分	酸化チタン（本発明）	20	重量部
	マイカ	36	重量部
	セリサイト	10	重量部
	タルク	10	重量部
オイル成分	流動パラフィン	17.5	重量部
	パルミチン酸イソプロピル	5	重量部
	親油性モノオレイン酸グリセリン	1.5	重量部

粉体成分を混合、粉碎する。オイル成分に酸化防止剤、殺菌防腐剤、香料を適量加え均一に混合溶解する。これらを全てリボンミキサーに入れ、混合、粉碎、圧縮成形して、化粧品組成物とする。

塗膜の作製については、化粧品として皮膚に用いた状態に近づけるため、サージカルテープ（ $8 \times 5 \text{ cm}$ ）に 2 mg/cm^2 となるよう、上記化粧品組成物を指で全面に均一に塗り広げて塗膜とした。

【比較例 6】

比較例 1 で使用した市販品（テイカ社製 JR-701）について

、実施例 6 の場合と同様の手順で化粧料組成物を作製し、塗膜を得た。

上記実施例 6、比較例 6 について上述した遮熱性試験を行い、内部温度を測定し、温度差を求めた。結果を表 4 に示す。

表中における「温度差」は、サージカルテープを無塗装フィルムとした場合の内部温度から、実施例 6、比較例 6 の内部温度をそれぞれ差し引いた温度を示している。

表 4

	酸化チタン添加量	内部温度	温度差
実施例 6	2 0 重量%	3 5 ℃	2 6 ℃
比較例 6	2 0 重量%	4 0 ℃	2 1 ℃
無塗装フィルム (サージカルテープ)		6 1 ℃	—

表 4 から明らかなように、本発明の酸化チタンは赤外線による内部温度の上昇を大きく抑制している。すなわち、本発明の化粧料組成物は、遮熱性能を有する。

本発明の酸化チタンは化粧料組成物とした場合、顔料用酸化チタンに比べ粒子径が大きいため、遮熱性能と同時に良好な感触（すべり性）を得ることができる。以下にその測定結果を示す。

【実施例 7】

実施例 1 と同様の手順で製造した酸化チタンにジメチコンを表面処理し、化粧料組成物を作製した。

プレスドパウダーファンデーション

粉体成分	ジメチコン処理 1 μ m 酸化チタン	15	重量部
	タルク	20	重量部
	セリサイト	30	重量部
	マイカ	20	重量部
	酸化鉄（赤・黄・黒）	3	重量部
オイル成分	ラノリン	2.4	重量部
	スクワラン	2.4	重量部
	カプリルカプリン酸トリグリセライド	1.8	重量部
	2-エチルヘキシルトリグリセライド	1.8	重量部
	メチルフェニルポリシロキサン	3.6	重量部

粉体成分をヘンシェルミキサーに入れ 5 分間混合し、これに、あらかじめ 50℃～60℃にて均一に混合溶解してあるオイル成分を、徐々に添加して、引き続き 5 分間混合した。その後、得られた粉体を所定の金型に移し、プレス充填して製品とした。

【実施例 8】

実施例 1 と同様の手順で製造した酸化チタンにジメチコンを表面処理し、化粧料組成物を作製した。

プレスドパウダーファンデーション

粉体成分	ジメチコン処理 1 μ m 酸化チタン	10	重量部
	微粒子酸化チタン（テイカ㈱MT-100TV）	1	重量部
	タルク	19	重量部

セリサイト	3 0	重量部
マイカ	1 8	重量部
無水ケイ酸	2 . 5	重量部
ナイロンパウダー	4 . 5	重量部
酸化鉄（赤・黄・黒）	3	重量部
オイル成分ラノリン	2 . 4	重量部
スクワラン	2 . 4	重量部
カプリルカプリン酸トリグリセライド	1 . 8	重量部
2-エチルヘキシルトリグリセライド	1 . 8	重量部
メチルフェニルポリシロキサン	3 . 6	重量部

粉体成分をヘンシェルミキサーに入れ5分間混合し、これに、あらかじめ50℃～60℃にて均一に混合溶解してあるオイル成分を、徐々に添加して、引き続き5分間混合した。その後、得られた粉体を所定の金型に移し、プレス充填して製品とした。

【比較例7】

比較例1で使用した市販品（テイカ社製JR-701）にジメチコンを表面処理し、実施例7の場合と同様の手順で化粧料組成物を作製した。

感触テスト：

リキッドファンデーション、パウダーなどの化粧品における使用感は、それに配合される粉体自体の感触（すべり性）に影響を受ける。そこで、実施例7、実施例8、比較例7のプレストファンデーションを直接皮膚に塗布した際の感触をパネラー10名に官能評価させた。その結果を表5に下記の評価基準により記号化して示す。

表 5

	酸化チタン添加量	感触テスト
実施例 7	1 5 重量%	非常に良好
実施例 8	1 0 重量%	非常に良好
比較例 7	1 5 重量%	悪い

評価基準

非常に良好：8～10名が、きしみが無く、滑りが良いと評価した。

良好：6～7名が、きしみが無く、滑りが良いと評価した。

中ぐらい：3～5名が、きしみが無く、滑りが良いと評価した。

悪い：0～2名が、きしみが無く、滑りが良いと評価した。

可視光線反射率測定：

実施例 1、2 及び比較例 1 で作製した酸化チタン粉末を 1 0 0 M P a にてプレス成形し、分光光度計〔株式会社日立製作所製 U-3000〕を用いて、M g O 標準錠剤をリファレンスとして波長 0 . 4 ～ 0 . 8 μ m における反射率曲線を作成した。結果を図 5 ～ 7 に示す。

さらに上記各実施例、比較例において、波長 0 . 4 ～ 0 . 8 μ m の波長範囲における反射率の積分値を求め、全光反射した場合の積分値との比率を可視光線反射率として、表 6 に示す。

数値の小さい方が可視光線反射率が低い、すなわち有色顔料と混合した場合白っぽくなりにくく、化粧品に配合した場合も青白さを抑制することができる。

可視光線反射率 = (サンプルの積分値 / ブランクの積分値) × 1 0
0 (%)

表 6

可視光線反射率 (%)

実施例 1	9 0 . 6
実施例 2	9 2 . 0
比較例 1	9 6 . 4

請 求 の 範 囲

1. $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の一次粒子径と、95%未満の可視光線反射率を有する粒子状酸化チタン。

2. $0.05 \sim 0.4$ 重量%の酸化アルミニウムと、 $0.1 \sim 0.8$ 重量%の酸化亜鉛と、残余の酸化チタンより本質的になる請求項1の粒子状酸化チタン。

3. 結晶中に $0.05 \sim 0.3$ 重量%の酸化アルミニウムと、 $0.05 \sim 0.5$ 重量%の酸化亜鉛が取込まれている請求項2の粒子状酸化チタン。

4. 波長 $3 \mu\text{m}$ 以下の赤外線に対して選択的に低い透過率を持っている請求項1ないし3のいずれかの粒子状酸化チタン。

5. 化粧品媒体中で皮膚に対して高いすべり性を示す請求項1ないし3のいずれかの粒子状酸化チタン。

6. 含水酸化チタンに、その TiO_2 含量を基準にして、 Al_2O_3 として計算して $0.1 \sim 0.5$ 重量%のアルミニウム化合物と、 ZnO として計算して $0.2 \sim 1.0$ 重量%の亜鉛化合物と、 K_2CO_3 として計算して $0.1 \sim 0.5$ 重量%のカリウム化合物を混合し、得られた混合物を $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で焙焼することよりなる請求項1の粒末状酸化チタンの製造方法。

7. 前記アルミニウム化合物は、酸化アルミニウム、含水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム及び塩化アルミニウムよりなる群から選ばれる請求項6の方法。

8. 前記亜鉛化合物は、酸化亜鉛、硫酸亜鉛および塩化亜鉛よりなる群から選ばれる請求項6の方法。

9. 前記カリウム化合物は、水酸化カリウムまたは塩化カリウムである請求項6の方法。

10. 焙焼前の含水酸化チタンのウェットケーキへ前記アルミニウム化合物、亜鉛化合物およびカリウム化合物を混合し、混合物を TiO_2 に換算して全重量の50～60%になるまで乾燥する工程を含んでいる請求項6の方法。

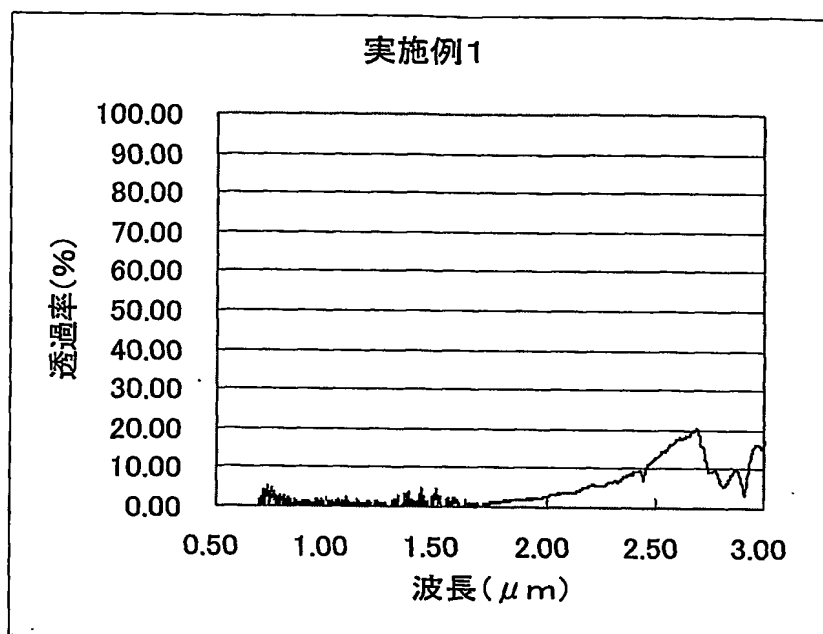
11. 赤外線遮蔽有効量の請求項4の粒状酸化チタンを含んでいる塗料。

12. 赤外線遮蔽有効量の請求項4の粒子状酸化チタンを含んでいる成形用プラスチックコンパウンド。

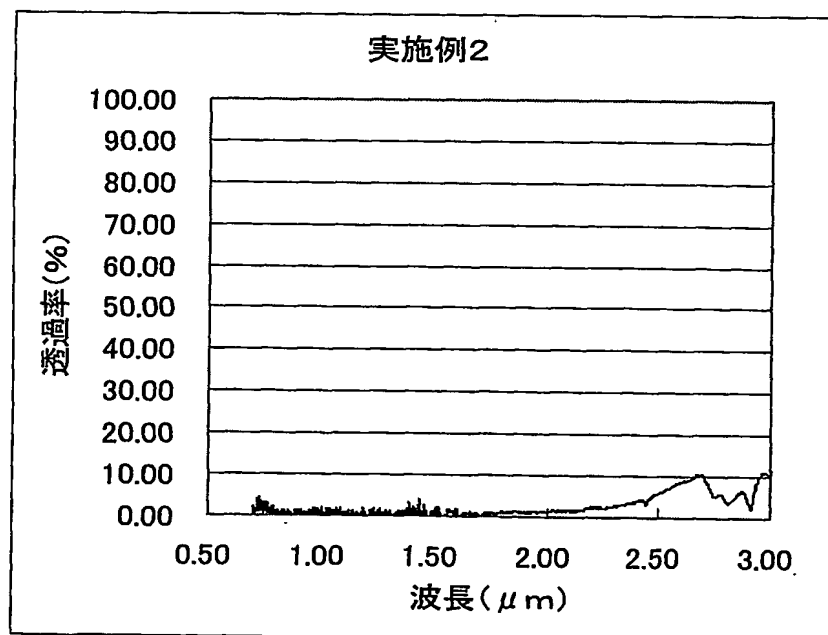
13. 赤外線遮蔽有効量の請求項4の粒子状酸化チタンを含んでいる化粧料。

14. すべり性改善有効量の請求項5の粒子状酸化チタンを含んでいる化粧料。

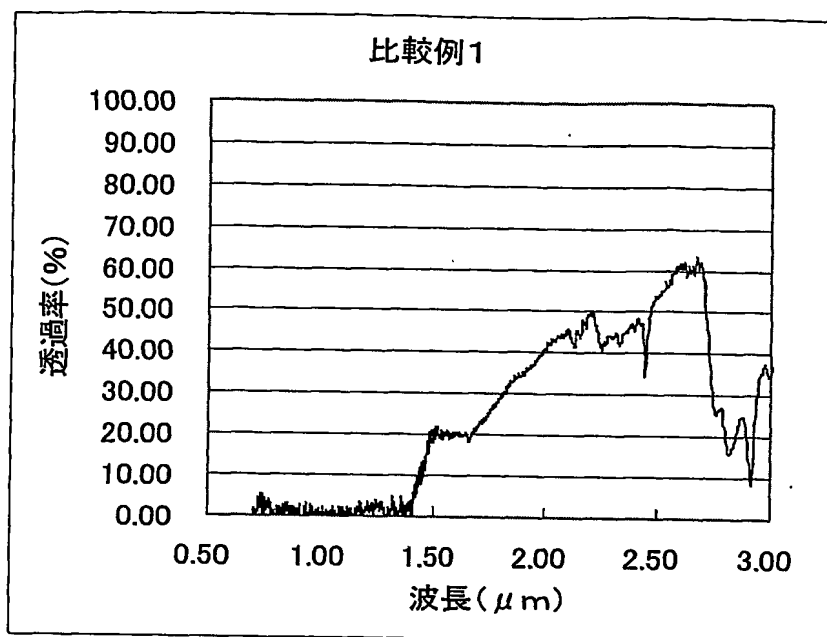
【図 1】



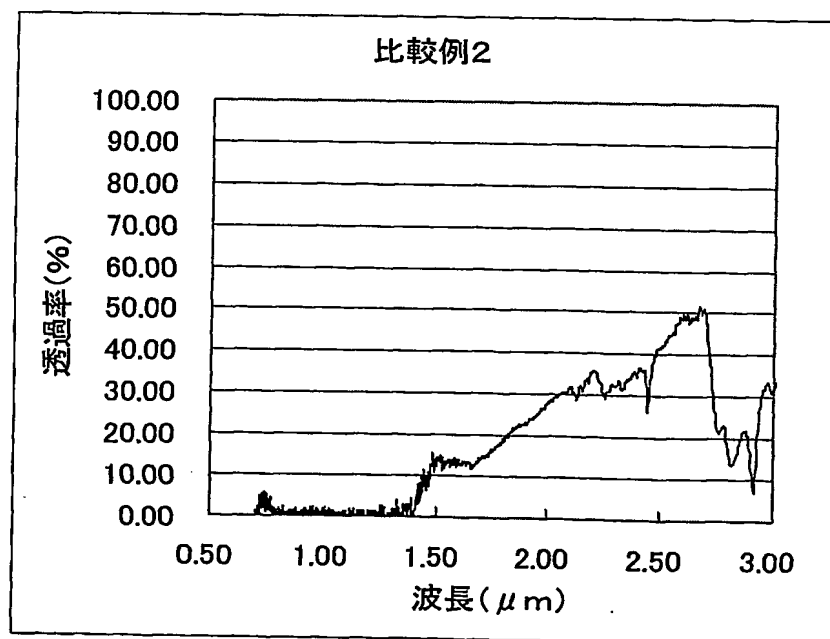
【図 2】



【図 3】

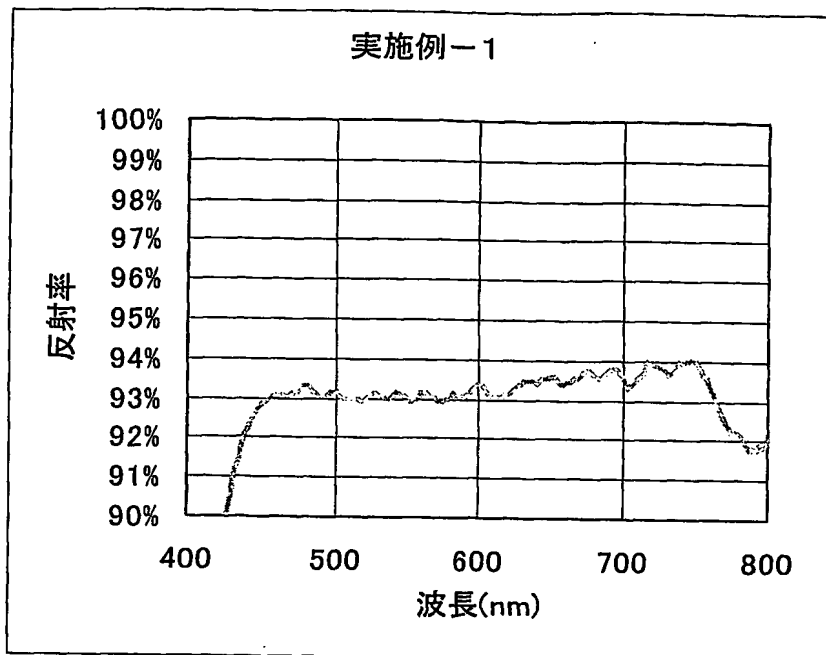


【図 4】

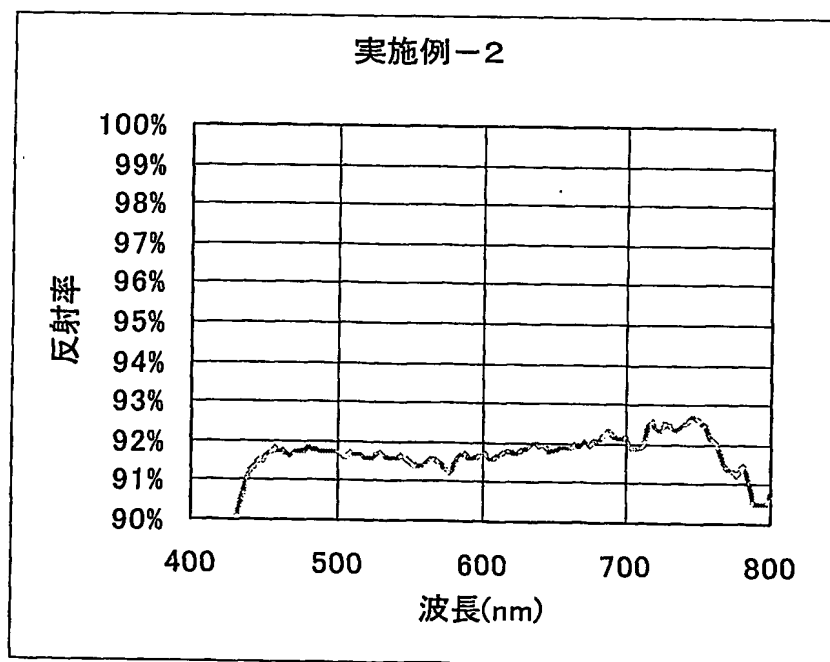


可視光線反射率

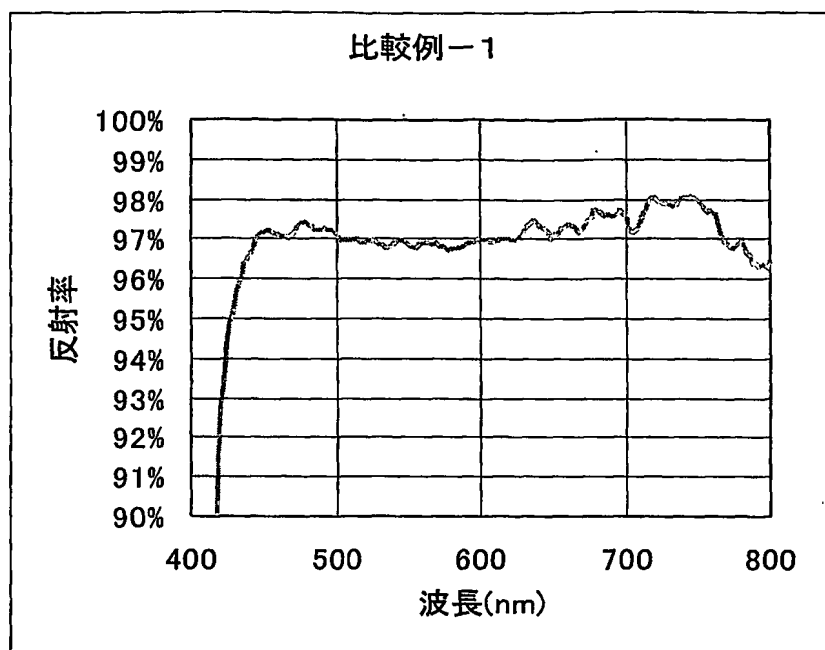
【図 5】



【図 6】



【図 7】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/14956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G23/04, A61K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G23/00-23/08, A61K7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-275182 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 November, 1987 (30.11.87), Claims; description, page 3, lower right column, line 6 to lower right column, line 9; page 8, lower right column, line 18 to page 9, upper left column, line 17 (Family: none)	1-14
X Y	WO 97/24288 A1 (Tohkem Products Corp.), 10 July, 1997 (10.07.97), Claims; description, page 4, line 13 to page 5, line 3; page 6, line 2 to page 14, line 1 (Family: none)	1-8, 10-12 9, 13-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
18 February, 2004 (18.02.04)

 Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

 Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14956

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 97/24289 A1 (Tohkem Products Corp.), 10 July, 1997 (10.07.97), Claims; description, page 7, line 12 to page 8, line 11; page 9, line 14 to page 14, line 28; page 28, line 18 to page 30, line 7 (Family: none)	1-8, 10-12 9, 13-14
Y	JP 11-1948 A (Tohkem Products Corp.), 19 January, 1999 (19.01.99), Description, page 2, left column, line 2 to page 4, right column, line 34 (Family: none)	1-14
Y	JP 10-316429 A (Kabushiki Kaisha Jemuko), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims; description, page 3, right column, line 23 to page 6, line 40 (Family: none).	1-14
A	JP 63-225532 A (Seiko Epson Corp.), 20 September, 1988 (20.09.88), (Family: none)	1-14
A	JP 59-199530 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 12 November, 1984 (12.11.84), (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01G 23/04, A61K 7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01G 23/00-23/08, A61K 7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 62-275182 A (住友化学工業株式会社) 1987. 11. 30 請求の範囲、明細書第3頁右下欄第6行～ 同頁右下欄第9行、明細書第8頁右下欄第18行～第9頁左上欄第 17行 (ファミリーなし)	1-14
X Y	WO 97/24288 A1 (株式会社トーケムプロダクツ) 1997. 07. 10 請求の範囲、明細書第4頁第13行～第 5頁第3行、第6頁第2行～第14頁第1行 (ファミリーなし)	1-8, 10-12 9, 13-14

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416.

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 97/24289 A1 (株式会社トーケムプロダクツ) 1997. 07. 10 請求の範囲、明細書第7頁第12行~第8 頁第11行、第9頁第14行~第14頁第28行、第28頁第18 行~第30頁第7行 (ファミリーなし)	1-8, 10-12 9, 13-14
Y	JP 11-11948 A (株式会社トーケムプロダクツ) 1999. 01. 19 明細書第2頁左欄第2行~第4頁右欄第3 4行 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 10-316429 A (株式会社ジェムコ) 1998. 12. 02 請求の範囲、明細書第3頁右欄第23行~ 第6頁第40行 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 63-225532 A (セイコーエプソン株式会社) 1988. 09. 20 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 59-199530 A (石原産業株式会社) 1984. 11. 12 (ファミリーなし)	1-14